

纳 米 时 空

刘天 编著

中国纺织出版社

作者:刘天 编辑:刘烨

出版社:中国纺织出版社

书号:ISBN 7 - 8167-248-1

版权所有:烨子工作室

类别:

出版时间:2003-7-23

字数:30 万

目 录

第一章 认识纳米科技	
1.1 纳米的概念	
1.2 纳米微粒的概念	
1.3 纳米科技的研究领域	
第二章 纳米科技的发展历程	
2.1 20 世纪 80 年代末正式诞生	
2.2 21 世纪初各国加紧攻关	
第三章 纳米科技的重要意义和产业前景	
3.1 重要意义	
3.2 产业前景	
第四章 纳米科技的应用领域	
4.1 材料与制造	
4.2 微电子、光电子与计算机	
4.3 医学与健康	
4.4 生物工程与农业	
4.5 环境与能源	
4.6 航空与航天	
4.7 国家安全	
第五章 纳米材料的制备方法和应用领域	
5.1 纳米材料——纳米科技的核心	
5.2 纳米粉末的制备方法	
5.3 纳米粉末的成形与性能	
5.4 纳米深层和纳米薄膜	
5.5 纳米材料的应用领域	
第六章 纳米科技的研究成果和产业开发	

6.1	量子计算机
6.2	分子开关
6.3	分子齿轮
6.4	分子马达
6.5	纳米光刻机
6.6	纳米电路
6.7	室温下移动单个原子
6.8	纳米电缆
6.9	纳米秤
6.10	纳米镊子
6.11	纳米鼻
6.12	纳米机器人
6.13	纳米医学
6.14	纳米加工系统
6.15	微型化技术
6.16	纳米碳管
6.17	纳米晶铜
6.18	纳米金属
6.19	纳米陶瓷
6.20	纳米二氧化硅(SiO_2)
6.21	纳米碳酸钙(CaCO_3)
6.22	纳米洗衣机
6.23	纳米抗菌衣
6.24	纳米军服面料
6.25	纳米隐身涂料
6.26	纳米发射药
6.27	纳米武器
6.28	纳米塑料
6.29	纳米金刚石
6.30	纳米磁性材料

6.31	纳米复合钢
6.32	纳米润滑材料

第一章 认识纳米科技

1.1 纳米的概念

我们的古人常用“芥子之微”、“秋毫之末”来形容东西很小。古文《核舟记》里描述了一艘用橄榄核雕刻的舟,窗子可以开合,上面居然还写着“山高月小,水落石出”八个字,令人叹为观止。这艘船的最小部件只有 0.1 毫米(mm),即 100 微米(μm)。现代象牙微雕,据说小如米粒,竟能刻下《唐诗三百首》全文。粗略估算一下,在 $1\text{mm} \times 2\text{mm}$ 的面积上刻两万字,每个字的面积只有 $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ 。然而,现在看来这些还不算最小。又如,人们往往用“细如发丝”来形容东西纤细。其实,人的头发直径一般为 $20 \sim 50\mu\text{m}$,可见并不细小。单个细菌虽然用肉眼看不见,但用显微镜测出其直径约为

$5\mu\text{m}$,也不算是最小的。就拿目前世界上最小的硅集成电路来说,线宽已经减小至 $0.13\mu\text{m}$ 。据美国半导体工业协会预计,到 2010 年半导体器件的大小还将继续减小至 $0.1\mu\text{m}$ 即 100 纳米(nm)以下,到时候就会呈现出量子效应,所有的芯片必须按照新的原理来设计。在这种纳米尺度上制造出的计算机性能将比目前微米技术下的计算机性能呈指数倍提高,从而在信息产业和其它相关产业中将引发一场深刻的革命。这正验证了哲学中“量变导致质变”的原理。

纳米(nanometer)是长度单位,原称“毫微米”,用 nm 表示。正如米是长度单位,用 m 表示一样。 $1\text{nm} = 10^{-9}$,即 1nm 等于 10 亿分之一米。我们知道,原子是组成物质的最小单位,自然界中氢原子的直径最小,仅为 0.08nm,非金属原子直径一般为 0.1 ~ 0.2nm,而金属原子直径一般为 0.3 ~ 0.4nm。因此,1nm 大体上相当于数个金属原子直径之和。由 n 个 ~ n 百个原子组成或粒径小于 1nm 的原子集合体称为“原子簇”或“团簇”(cluster)。当前能大量制备的团簇有 C_{60} 和富勒烯。 C_{60} 是由 60 个碳原子组成的足球结构的中空球形分子;由三十二面体构成,其中 20 个六边形、12 个五边形。 C_{60} 的直径为 0.7nm。通常所说的纳米是指尺度在 1 ~ 100nm 之间。可见,纳米微粒度大于原子簇,但用肉眼和一般的光学显微镜仍然是看不见的,而必须用电子显微镜放大几万倍甚至十几万倍才能看得见单个纳米微粒的大小和形貌。血液中的红血球大小为 200 ~ 300nm,一般细菌如大肠杆菌的长度为 200 ~ 600nm,而引起人体发病的病毒的般仅为几十纳米,因此,纳米微粒化红血球和细菌还要小,而与病毒大小相当或略小些。

1.2 纳米微粒的特性

科学研究表明,当微粒尺寸小于 100nm 时,由于量子尺寸效应,小尺寸效应。表面和界面效应及宏观量子隧道效应,物质的很多性能将发生质变,从而呈现出既不同于宏观物体,又不同于单个独立原子的奇异现象:熔点降低,蒸气压升高,活性增大,声、电、光、磁、热、力学等物理性能出现异常。

量子尺寸效应——当粒子尺寸下降到某一最低值时,费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级的现象。Kv60 提高了相邻电子能级间距 δ 与颗粒直径 α 的关系式:

$$\delta = \frac{4E_F}{3N} \propto \alpha^{-3}$$

式中: N 为一个微粒子的总导电电子数, E_F 为费米能级。对于大粒子或宏观物体包含无限个原子,导电电子数 $N \rightarrow \infty$,由上式可知,能级间距 $\delta \rightarrow 0$,即能级是连续的。而对于纳米微粒,所包含原子数有限, N 值很小,于是 δ 就有某一定值,即能级分裂。当能级间距 δ 大于热能、磁能、静磁能、静电

能、光子能量或超导态的凝聚能时,必须考虑量子尺寸效应,这就会导致纳米微粒的光、电、磁、热、声及超导电性与宏观特性有着显著的不同。例如,纳米微粒的磁化率、比热与所 电子奇偶性有关,光谱线的频移、催化性质、介电常数变化等也与所包含电子数的奇偶性有关。例如,纳米 A_8 微粒在温度的 1K 时出现量子尺寸效应(即由导体变为绝缘体)的临界粒径为 20 nm。

小尺寸效应——当微粒尺寸与光波的波长、传导电子的德布罗意波长以及超导态的相干长度或穿透深度等物理特征尺寸相当或更小时,晶体周期性的边界条件将被破坏,导致声、光、电、磁、热、力学等特性均会呈现新的小尺寸效应。例如,光吸收显著增加,并产生吸收峰的等离子共振频移;磁有序态转变为磁无序态;超导相能变为正常相;声子谱发生改变等。

表面和界面效应——纳米微粒由于尺寸小,表面积大,表面能高,位于表面的原子占相当大的比例。10nm 的纳米微粒,表面原子数占总原子数的 20%,1nm 的纳米微粒表面原子数占总原子数的 99%。这些表面原子处于严重的缺位状态,因其活性极高,极不稳定,很容易与其它原子结合,从而产生一些新的效应。

宏观量子隧道效应——微观粒子具有贯穿势垒的能力称为隧道效应。近年来,人们发现一些宏观量如微颗粒的磁化强度、量子相干器件中的磁通量等也具有隧道效应,称之为宏观量子隧道效应。宏观量子隧道效应的研究对基础研究及实用都有着重要意义。它限定了磁带、磁盘进行信息存储的时间极限。量子尺寸效应,隧道效应将会是未来微电子器件的基础,或者说它确立了现有微电子器件进一步微型化的极限。因此,当微电子器件进一步细微化时,必须要考虑上述的量子效应。

(1) 普通块状金 (Au) 的熔点为 1064 $^{\circ}\text{C}$, 而 2nm 的金微粒的熔点仅 327 $^{\circ}\text{C}$ 。普通银 (Ag) 的熔点为 900 $^{\circ}\text{C}$, 而纳米银微粒的熔点为 100 $^{\circ}\text{C}$ 。大块铜 (Pb) 的熔点为 327 $^{\circ}\text{C}$, 而 20nm 铜微粒的熔点降为 39 $^{\circ}\text{C}$ 。

(2) 当铜 (Cu) 粉的粒径从 100nm 减小至 10nm、1nm 时, 相应地纳米粉末的表面积从 6.6m²/g 增大至 66m²、660m²/g, 表面能从 590J/mol 增大至 5900J/mol、59000J/mol, 因而微粒表面原子具有极高的反应活性。纳米金属微粒在空气中会燃烧; 纳米无机微粒暴露于空气中会吸附气体, 并与气体反应。

(3) 将通常的金属催化剂铁 (Fe)、钴 (Co)、镍 (Ni)、钯 (Pd)、铂 (Pt) 制成

纳米微粒,可大大改善催化效果。30nm 的纳米 Ni 粉可将有机化学加氢和脱氢反应速率提高 15 倍。在甲醛的氢化反应生成甲醇的反应中,以纳米 Ni 粉和纳米 TiO_2 、 SiO_2 或 NiO_2 粉分别作催化剂和载体,可将选择性提高 5 倍。利用纳米 Pt 作催化剂效在 TiO_2 载体上,在含甲醇的水溶液中可通过光照射制取氢,且产出率比原来提高几十倍。

(4)10nm 的纳米陶瓷粉末的烧结速度比 10 μm 的粉末提高 12 个数量级;1nm 粉末的效应化率比 1 μm 粉末提高 8 个数量级(即 10^8 倍)。常规 Al_2O_3 粉末的烧结温度高达 1800 ~ 1900 $^\circ\text{C}$,而纳米 Al_2O_3 粉末可在 1150 ~ 1500 $^\circ\text{C}$ 烧结到理论密度的 99.7%。纳米 TiO_2 在 500 $^\circ\text{C}$ 加热即呈现明显的致密化,而晶粒尺寸仅有微小的增加。纳米 ZrO_2 的烧结温度比微米级 ZrO_2 的烧结温度降低 400 $^\circ\text{C}$ 。常规 Si_3N_4 的烧结温度高于 2000 $^\circ\text{C}$,而纳米 Si_3N_4 的烧结温度可降至 1500 ~ 1600 $^\circ\text{C}$ 。

(5) 纳米晶体铜的强度比普通铜高 5 倍, 在室温轧制过程中出现超塑性延展性, 延伸率超过 5000%, 且不会出现普通铜冷轧过程中的加工硬化现象。纳米 Fe 多晶体的强度比常规 Fe 高 12 倍。纳米晶 Cu 或 Ag 的硬度和屈服强度分别比常规材料高 50 倍和 12 倍。许多纳米陶瓷的硬度和强度比普通陶瓷高出 4 ~ 5 倍。在 100 °C 下, 纳米 TiO₂ 陶瓷的显微硬度为 1300 Kg/mm², 而普通 TiO₂ 陶瓷的显微硬度低于 200 Kg/mm²。“纳米陶瓷是解决陶瓷脆性的战略途径”。纳米 TiO₂ 陶瓷在室温下就产生塑性形变。晶粒尺寸为 150nm 的亚微米四方晶 ZrO₂ (Y - TZP) 陶瓷在 1250 °C 下呈现超塑性, 起始应变速率达到 $3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, 压缩应变量达到 380%。预计当晶粒尺寸小于 100nm 时, 形变还会增大。在相同应力水平下, 纳米 Y - TZP 的超塑性应变速率比 0.3μm 的亚微米 Y - TZP 高出 34 倍。纳米 Si₃N₄ 在 1300 °C 即可产生 200% 以上的形变。纳米 SiC 陶瓷的断裂韧性 K_{IC} 比常规材料提高 100 倍。纳米 ZrO₂ + Al₂O₃ 复合瓷的 K_{IC} 比常规材料提高 4 ~ 5 倍。在 Al₂O₃ 陶瓷中加入 5% 纳米钨 (W) 粉, 断裂强度提高至 110MPa, 断裂韧性从 $3.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 提高到 $4.8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 最高工作温度由 800 °C 提高到 1200 °C。在高分子材料中加入纳米材料制成刃具, 比金刚石制品还坚硬。将 3% 纳米 TiO₂ 加入到环氧树脂中, 拉伸强度提高 44%, 冲击韧性提高 878%, 拉伸弹性模量提高 370%。

(6) 传统金属是导体, 但纳米金属微粒强烈地趋向电中性, 如纳米铜就

不导电。且电阻随粒径减小而增大,电阻温度系数也下降甚至出现负值。而原本绝缘的 SiO_2 , 在 20nm 尺度时开始导电。一般地, PbTiO_3 , BaTiO_3 和 SrTiO_3 等是典型的铁电体, 但当其尺寸进入纳米量级时就会变成顺电体。纳米氧化物和氮化物在低频下的介电常数增大几倍。甚至增大一个数量级, 表现出极大的增强效应。纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和纳米 TiO_2 块体试样出现介电常数最大值的对应的粒径分别为 84nm 和 17.8nm。

(7) 铁磁性物质进入纳米尺度 ($\sim 5\text{nm}$) 时, 由于多畴变成单畴, 显示出极强的顺磁效应。10 ~ 25nm 的铁磁性金属微粒的矫顽力比相同的常规材

料大 1000 倍;而当微粒尺寸小于 10nm 时,矫顽力变为零,表现出超顺磁性。纳米磁性金属的磁化率是常规金属的 20 倍,而饱和磁矩是普通金属的 $1/2$ 。将纳米 Co 微粒嵌于 Cu 膜中,发现了巨磁电阻效应。

(8)6nm 的 Si 在靠近可见光范围内就有较强光致发光现象。在纳米 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 、 ZrO_2 中也观察到在常规材料中看不到的发光现象。纳米金属微粒的光反射能力显著下降,通常可低于 1%。由于小尺寸效应和表面效应而使纳米微粒具有极强的光吸收能力。纳米氧化物和氮化物对红外和微波具有良好的吸收特性。纳米复合多层膜在 7~17GHz 频率的吸收峰高达 14dB,在 2GHz 频率的吸收峰为 10dB。与大块材料相比,纳米微粒的吸收带普遍存在“蓝移”现象,即吸收带向短波长方向移动,如纳米 C_{60} 微粒等。

(9)纳米 Cu 晶体的自扩散速率是传统晶体的 $10^6 \sim 10^9$ 倍,是晶界扩散的 10^3 倍。纳米 Cu 晶体的比热是传统 Cu 的 2 倍。纳米 Pd 的热膨胀是传统材料的 2 倍。80nm 的纳米 Al_2O_3 的热膨胀系数(室温~700℃)也是 5 μm 粗晶 Al_2O_3 的 2 倍。纳米非晶 Si_3N_4 的热膨胀系数为常规晶态 Si_3N_4 陶瓷的 1~26 倍。传统非晶 Si_3N_4 在 1520℃ 晶化成 α 相,而纳米非晶 Si_3N_4 微粉在 1400℃ 保温 4h 全部变成 α 相。

总之,纳米材料由于具有量子尺寸效应、小尺寸效应、表面和界面效应、宏观量子隧道效应,从而呈现如下的客观物理、化学特性:(a)低熔点、高比热、高热膨胀系数;(b)高反应活性,变扩散率;(c)高强度,高韧性,高塑性;(d)奇特磁性;(e)极强的吸波性。

1.3 纳米科技的研究领域

由于纳米科技的多学科交叉性质,纳米科技的研究对象涉及诸多领域,它的基础研究问题又往往与应用密不可分。纳米科技是指在纳米尺度上研

究物质的特性和相互作用,以及利用这些特性开发新产品的一门多学科交叉的科学和技术。通俗地说,纳米科技就是与纳米微粒、“团簇”甚至分子、原子打交道。根据纳米科技与传统学科领域的结合,可将纳米科技细分为纳米材料学、纳米电子学、纳米生物学、纳米化学、纳米机械学与纳米加工等等。但是这种与学科紧密联系的分类方式,无法简单便捷地勾勒出纳米科技的大致轮廓,而且各类之间又有交叉和重叠。因此,将纳米科技分为纳米材料、纳米器件、纳米检测与表征三大类功用性很强的研究领域,应该是比较合适的。

纳米材料是纳米科技发展的重要基础,是纳米科技最为重要的研究领域。可以说,谁掌握了纳米材料,谁就掌握了 21 世纪纳米科技发展的主动权。纳米器件的研制和应用水平是进入纳米时代的重要标志。纳米科技的最终目标就是直接利用物质在纳米尺度上所表现出来的新颖的物理、化学和生物学等特性来制造出具有特定功能的产品。纳米检测与表征是为在纳米尺度上研究材料和器件的结构、性能提供研究手段。

(1) 纳米材料

材料是人类赖以生存和发展的物质基础,因此使用什么样的材料制造工具往往成为人类文明发达程度的一个重要标志。金属材料、无机非金属材料(包括陶瓷、玻璃、水泥、人工晶体等)和有机高分子材料是材料的三大支柱。根据性能特性分类,材料又可分为结构材料和功能材料,前者以力学性能(如强度、韧性等)为主,后者以物理、化学特性(如电、磁、光、热等)为主。纳米材料是指材料的显微结构尺寸均小于 100nm(包括微粒尺寸、晶粒尺寸、晶界宽度、第二相分布、气孔尺寸、缺陷尺寸等均达到纳米级水平),并且具有某些特殊性能的材料。纳米材料的主要类型有:纳米粉末、纳米涂层、纳米薄膜、纳米丝、纳米棒、纳米管和纳米固体。

纳米材料由于其结构的特殊性,如大的比表面以及一系列新的效应(小尺寸效应、界面效应、量子效应和量子隧道效应),决定了纳米材料出现许多不同于传统材料的独特性能,进一步优化了材料的电学、磁学、热学及光学性能,从而推动了纳米科技的研究和开发。对于纳米材料的研究包括两个方面:一是系统地研究纳米材料的性能、微结构和谱学特征,通过与传统材料对比,找出纳米材料特殊的规律,建立描述和表征纳米材料的新概念和新

理论。例如少量原子即“团簇”状态下的物理结构还不清楚,换句话说,在尺寸小到纳米级甚至原子尺度时,很多客观和微观的物理定律不再适用了。比如,在电学方面,欧姆定律就不适用于纳米材料;过去常用的能带逸出功等描述原子集体行为的概念也不再适用。因此,纳米科技迫切需要新的物理学。二是发展新型纳米材料。21 世纪材料科学技术的发展重点将向具有功能化、智能化、复合化、微型化及与环境协调化等特征的方向发展。最活跃的材料领域将是信息功能材料、纳米材料、生物材料、开发新能源(如太阳能等)及节能(如超导、燃料电池等)材料以及高比强度、高比刚度、耐高温、耐磨、耐蚀和其它在极端条件下具有优良性能的结构材料。材料的开发与生产将逐步摆脱以经验为主的局面,将更多地通过计算机辅助,从微观到客观实现分子成分设计和工艺设计。随着材料科学技术的进步,传统材料的性能将会大幅度提高,资源与能源消耗不断降低,环境污染受到有效的控制。

对于纳米金属材料,将着重研究利用纳米微粒的小尺寸效应造成的无位错或低位错密度区域达到高强度和高硬度。对于纳米陶瓷材料,将着重研究通过改善界面脆性或纳米复合来提高断裂韧性。在 20 世纪 60 年代曾经热闹过一阵子的金属陶瓷(硬质合金),原本希望集金属与陶瓷各自的长处于一身而得到一种新型材料。然而不幸的是,实践结果表明正好相反,以致金属陶瓷因脆性问题未能解决而不能用于发动机叶片。这并非是思路上的失误,更多地应归咎于工艺问题。最近,通过纳米技术的发展,为金属陶瓷的设想又重新点燃了一线光明,即利用纳米技术有可能制备出兼具金属和陶瓷各自处于一身的新型材料。对于高分子材料,一个重要研究方面即是通过有机/无机纳米复合技术,提高材料的力学强度和耐热性,并根据设计要求赋予它们一定的功能特性。

纳米材料大部分是人工合成的,但是自然界中早就存在纳米微粒和纳米固体,其中有许多秘密等待人们的揭示。例如,每一个细胞是一个活生生的纳米技术的例子,它不仅燃料转变成能量,而且还能按 DNA 中的遗传密码生产并排出蛋白质和酶等。通过重组不同特种的 DNA 基因工程技术,已能制造出新的纳米器件——如能分泌荷尔蒙的细菌细胞。又如,蜜蜂的腹部存在纳米磁性微粒,这种磁性微粒具有指南针的作用,蜜蜂就是利用这